

Ю.Г. Гуцаленко, Харьков, Украина

## **ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА БИМОДАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОКАРБИДНОЙ ОСНОВЕ**

*Наводиться огляд та аналіз передумов розробки інструментальних твердих сплавів на бімодальної вольфрамокарбідної основі.*

*Ключові слова: твердий сплав, карбід вольфраму, бімодальна композиція, кобальтова зв'язка, спікання.*

*Приводится обзор и анализ предпосылок разработки инструментальных твердых сплавов на бимодальной вольфрамокарбидной основе.*

*Ключевые слова: твердый сплав, карбид вольфрама, бимодальная композиция, кобальтовая связка, спекание.*

*An overview and analysis of general background to development of tool cemented carbide on bimodal tungsten carbide base are presented.*

*Keywords: cemented carbide, tungsten carbide, bimodal composition, cobalt binder, sintering.*

**Введение.** Ключевые свойства твердых сплавов определяются микроструктурой. Размер и форма карбидного зерна относятся к наиболее важным характеристикам микроструктуры, влияющим на такие свойства, как сопротивление поперечному разрыву и твердость [1]. Основным интерес, однако, представляет одновременная с уплотнением микроструктурная эволюция.

Наряду с форморазмерными изменениями, то есть наряду с усадкой и деформацией ползучести, микроструктура тоже меняется. Если бы не было микроструктурных изменений, компактирования на самом деле не было бы, так как оно реализуется через перестановку карбидных частиц и приспособляемость формы зерна происходящему уплотнению.

В предлагаемом обзоре интернационального опыта разработки и исследований технологий порошковой металлургии вольфрамокобальтовых твердых сплавов прослеживаются и анализируются предпосылки композиции и спекания новых инструментальных материалов на бимодальной вольфрамокарбидной основе.

**Обзор и анализ предпосылок.** Частички распределенной в тонкозернистых вольфрамокарбидных структурах кобальтовой связки с достижением 650 – 710 °С и последующим сначала приближением к полутемпературе плавления Со, а затем и ее превышением ведут себя как вязкая масса, растекающаяся со смачиванием окружающих карбидных поверхностей [2, 3]. Размывание граничных зон сразу же после сокращения поверхностных окислов приводит к первой стадии уплотнения [4].

Поверхностные окислы, практически всегда присутствующие в порошке, активно сокращаются в широком температурном диапазоне 650 – 850 °C с максимумом вокруг 750°C и дополнительным пиком с CO/CO<sub>2</sub> эмиссией при 950 °C для содержащих WC материалов [4]. Определенный свидетельский опыт в этом аспекте представляют также данные вакуумного термодесорбционного отжига спеченных твердых сплавов [5]. В исследовании [6] отмечается, что усадка начинается происходить с сокращением всех поверхностных окислов после образования CO и CO<sub>2</sub> из адгезивного (связывающего) кислорода и окисления углерода из WC. С растеканием кобальта свободная поверхностная энергия понижается [7], и пограничные обмены WC-газ и Co-газ для понижают для WC-Co энергию на границах приблизительно на одну пятую [2].

Интенсивность растекания связки ограничена такими факторами как характеристики поверхности, морфологии и химии карбидных частиц, а также содержанием, дисперсностью, химическими и физическими свойствами связующего. Растекание связующего связывается с действием сил Лапласа вдоль фронтальной линии смачивания между карбидом и связующим. Эти микроскопические силы перегруппировывают карбидные частицы и уменьшают среднее расстояние между соседними зернами, приводя к уплотнению [2].

Исходные насыпки (прессовки) с меньшим размером зерен имеют большую поверхность границ компактирования и более высокий потенциал энергии границ раздела. В результате спекание тонкозернистых карбидов вольфрама начинается раньше и роль твердотельной усадки увеличивается [2]. Дробление и перемешивание более тонких WC материалов приводит к большему их дефектированию, что в результате проявляется в более высоких внутренних напряжениях, сокращению расстояния между источником и приемником диффузии и, таким образом, более низкой вязкости [8]. Максимум интенсивности усадки наступает при более низкой температуре и кривая интенсивности усадки является более широкой, но более пологой [4, 6]. Поведение усадки становится также в большей степени чувствительным к шагам процессирования предшествующего спекания. Для ультратонкого карбида вольфрама твердотельное спекание может вносить порядка 90 % вклада в общее уплотнение [2]. При этом более ранняя усадка наблюдается для порошков мельничного раздробления по сравнению с овализованным измельчением [3].

На начальном этапе усадки карбиды перестраиваются из довольно однородного пространственного распределения в исходной порошковой насыпке (прессовке) в агрегатированные структуры с объяснением [9] быстрого начального уплотнения образованием плотноупакованных межкарбидных границ после проникновения кобальта на карбидные поверхности и сближением частиц в результате этого. На втором этапе уплотнения связующие мостики могут трансформировать карбидные частицы [4]. Во время интенсивной усадки в твердом состоянии группирования WC-Co, которые образуются при

растекании кобальта, ведут себя как вязкая масса и заполняют окружающую область пустот. Уменьшение размера и улучшение дисперсии частиц  $\text{Co}$  приводит к большему числу группировок  $\text{WC-Co}$ , образующихся при растекании связующего, сокращению дистанции диффузии и большей равномерности капиллярных сил. Результатом является более однородная эволюция пор, что будет проявляться на поздних стадиях уплотнения [3]. Добавка  $\text{C}$  или  $\text{W}$  к тонкозернистому  $\text{WC-Co}$  материалу понижает интенсивность усадки с более сильным эффектом  $\text{W}$  добавки [10].

Кроме тонкодисперсных материалов твердотельная усадка кинетически может быть разделена на две стадии. Первая стадия уплотнения, обычно ниже  $1100 - 1200^\circ\text{C}$ , предполагает ожидание однородности распространения и пластического течения связующего, в то время как несимметричные силы на второй стадии становятся достаточно сильными, чтобы приводить к кручению, повороту и сдвигу в среде частиц, несмотря на произведенную пластическим течением связующего установку [4].

На первой стадии внутреннее напряжение связующего способствует капиллярной силе, приводящей в движение уплотнение, в то время как на втором этапе связующее является отожденным и его внутренние напряжения незначительно содействуют капиллярному. Кроме того, на первом этапе связующее находится в состоянии, близком к свободному пластическому течению, в то время как на втором этапе пластическое течение является ограниченным многочисленными взаимодействиями «карбид-связка» [2].

Уплотнение на первой стадии сильно зависит от предшествующего спеканию процессирования и лишь слабо – от размера зерна, в то время как на втором этапе наблюдается слабая зависимость от процессирования, но сильная – от размера зерна. Для ультратонкодисперсных материалов твердотельная усадка проявляется более сложно, и разделить ее только на две стадии не представляется возможным [2].

Начало перестройки в местной плотные области происходит за счет микропор из-за неоднородностей в исходной порошковой насыпке (прессовке) [2]. С потоком связующего в окружающую матрицу все больше и больше карбидных частиц скрепляются в растущем агломерате [11]. Далее уплотнение происходит путем ползучести материала  $\text{WC-Co}$  для заполнения микропор [2]. Распространение  $\text{Co}$  вдоль карбидных поверхностей и перестройка в агрегированную структуру показаны на рисунке (а), который был получен в РЭМ по методу вторичных электронов после нагрева материала  $\text{WC-Co}$  с 3 мкм  $\text{WC}$  и 10 мас. %  $\text{Co}$  до  $1280^\circ\text{C}$  и охлаждения.

Частицы карбида, как правило, овализованы после измельчения исходных порошков. Широкое распространение процесса растворения-переосаждения в процессе спекания подтверждено призматической формой зерна, характерной для  $\text{WC-Co}$  материалов после длительного спекания [9]. Преимущественно призматический рост связан с кристаллической структурой

WC и энергией анизотропии поверхностей раздела фаз [12, 13]. Призматические формы карбида быстрее развиваются в мелкозернистых материалах, чем в крупнозернистых [7], и форма граничных зерен WC изменяется в зависимости от содержания углерода [13-15]. Огранка карбидов очевидна из рисунка (б), который был получен в РЭМ по методу вторичных электронов после спекания того же материала, который приведен на рисунке (а), при 1430° С в течение 60 мин. Этот цикл спекания подобен используемому в промышленной практике.

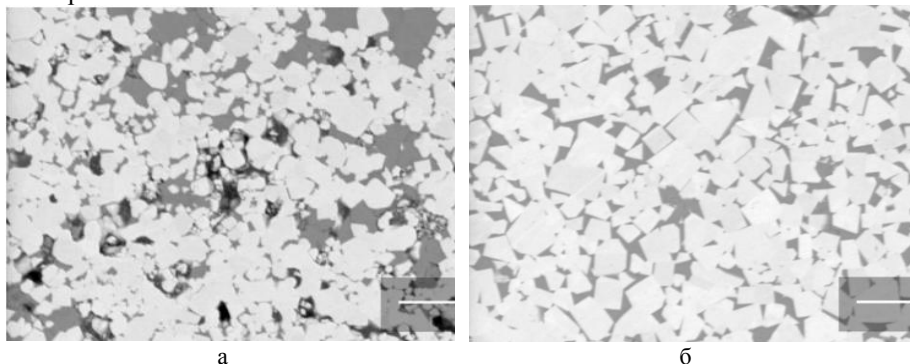


Рисунок – Электронно-микроскопические фотографии, полученные для композиции WC-Co после нагрева до 1280° С и охлаждения (а) и после спекания при 1430° С в течение 60 мин (б): WC проявляется светло-серым, Co – темно-серым, поры – черным [16].

Размер зерна спеченной структуры в основном зависит от распределения начального размера и, следовательно, условий размола [17]. В этом плане большие зерна могут выступать в качестве отправной точки для быстрого дискретного зернового развития, расширяя распределение размера зерна, в том числе с позиций бимодального подхода.

**Закключение.** Одной из ведущих тенденций в развитии большинства современных твердосплавных материалов является ориентация на карбидные зерна более мелких размеров, так как это повышает твердость и износостойкость [5]. Это естественно привело к развитию исследований, посвященных механизмам спекания в субмикронных и нанокристаллических твердосплавных материалах [2, 18-20], а также к разработкам их бимодальной концепции [5, 21, 22]. Важным фактором поддержки развития этих исследований являются современные технологические методы интенсифицированного полевым и прямым действием электрического тока воздействия механическим давлением на объект спекания [23-25].

**Список использованных источников:** 1. Exner H.E., Gurland J. A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys, Powder Metall., 13(1970):25, pp. 13-

31. **2.** Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts / *G.Gille, B.Szesny, G.Dreyer, H. van den Berg, J.Schmidt, T.Gestrich, G.Leitner*, Int. J. Refract. Met. Hard Mat. 20(2002), pp. 3-22. **3.** *Schubert W.D., Bock A., Lux B.* Aspects of ultrafine hardmetal sintering, In: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Vol. 3, Princeton University Press, Princeton, 1999, pp. 1023-1036. **4.** *Gille G., Szesny B., Leitner G.* A new 0.4  $\mu\text{m}$  WC powder as well as powder-related properties and sintering behaviour of 0.6 to 30  $\mu\text{m}$  WC-Co hardmetals, J. Adv. Mater., 31(1999): 2, pp. 9-22. **5.** Composition and sintering of cemented carbides with nanoadditives / *E.S.Gevorkyan, Yu.G.Gutsalenko, N.M.Prokopiv, V.Yu.Kodash*, Proceedings of the 13th International Conference on Tools ICT2012 27-28 March 2012, pp. 215-220. **6.** Advanced and new grades of WC and binder powder – their properties and application / *G.Gille, J.Bredthauer, B.Gries, B.Mende, W.Heinrich*, Int. J. Refract. Met. Hard Mat. 18(2000), pp. 87-102. **7.** *Nelson R.J., Milner D.R.* Densification processes in the tungsten carbide-cobalt system, Powder Metall. 15(1972): 30, pp. 346-363. **8.** *Gille G., Leitner G., Roebuck B.* Sintering behaviour and properties of WC-Co hardmetals in relation to the WC powder properties, In: Advances in Hard Materials Production, Proceedings of the 1996 European Conference on Advances in Hard Materials Production, Stockholm, Sweden, May 27-29, 1996, EPMA, Shrewsbury, 1996, pp. 195-210. **9.** *Meredith B., Milner D.R.* Densification mechanisms in the tungsten carbide-cobalt system, Powder Metall. 19(1976): 1, pp. 38-45. **10.** *Freytag J., Exner H.E.* The influence of tungsten and carbon additions on the sintering and the magnetic properties of WC-12Co cemented carbides, In: Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 10, MPIF-APMI, Princeton, 1977, pp. 511-523. **11.** *Snowball R.F., Milner D.R.* Densification processes in the tungsten carbide-cobalt system, Powder Metall. 11(1968): 21, pp. 23-40. **12.** *Exner H.E.* Physical and chemical nature of cemented carbides, Inter. Mater. Rev., 4(1979), pp. 149-173. **13.** Microstructure evolution in the cemented carbides WC-Co. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains / *Y.Wang, M.Heusch, S.Lay, C.H.Allibert*, Phys. Status Solid, 193(2002), pp. 271-283. **14.** Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering / *S.Kim, S.-H.Han, J.-K.Park, H.-E. Kim*, Scripta Mater. 48(2003), pp. 635-639. **15.** *Lay S.* Characterisation from  $\mu\text{m}$  to nm scale for interface analysis, Materials Science Forum, Vols. 426-432(2003), pp. 4203-4208. **16.** *Petersson A.* Cemented carbide sintering: constitutive relations and microstructural evolution, Doctoral Dissertation, Royal Institution of Technology Department of Materials Science and Engineering, Stockholm, 2004, 37 p. **17.** Auswirkung der Wolframkarbid-Ausgangspulver auf gesinter-te Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetalle / *H.E.Exner, A.Walter, P.Walter, G.Petow*, Metallwissenschaft und Technik 32(1978): 5, pp. 443-448. **18.** *Berger S., Porat R., Rosen R.* Nanocrystalline materials: A study of WC-based hard metals, Prog. Mater. Sci. 42(1997), pp. 311-320. **19.** *Carroll D.F.* Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder, Int J. Refract. Met. Hard Mat. 99(1999), pp. 123-132. **20.** *Геворкян Е.С.* Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошків WC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Харків, 2008. – 289 с. **21.** *Dosta S., Miguel J.R., Guilemany J.M.* Nanostructured cermet coatings with enhanced properties produced by HVOF thermal spray, Materials Science Forum, Vols. 587-588(2008), pp.1024-1028. **22.** *Sun L., Xiong J., Guo Z.X.* Effects of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals, Advanced Materials Research, Vols. 97-101(2010), pp. 1649-1652. **23.** *Groza J.R.* Nanocrystalline powder consolidation methods, In: Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications, N.Y., Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002, pp. 115-178. **24.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Особенности и место электроконсолидации прямым действием переменного тока в системе методов субмикро- и нанопорошкового спекания под давлением // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2010. – №49. – С. 144-161. **25.** *Гуцаленко Ю.Г.* Определение рационального давления прессования при нанопорошковой электроконсолидации // Високі технології в машинобудуванні. – 2011. – Вип.1 (21). – С. 50-61.

Поступила в редколлегию 15.06.2012